



PCT/FR 2004/050359

REC'D 15 OCT 2004

WIPO

PCT

45

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

REMISE DES PIÈCES DATE 13 AOUT 2003 LIEU 75 INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0309900 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 13 AOUT 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Georges BOURGEOIS SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39 QUAI LUCIEN LEFRANC 93300 AUBERVILLIERS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) GB2 2003069 FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date
		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	18 AVENUE D'ALSACE	
	Code postal et ville	93240 COURBEVOIE	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES
DATE 13 - NOV 2003
LIEU 75 INPI PARIS F
N° D'ENREGISTREMENT 03 09900
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (obligatoire)	
Nom	BOURGEOIS
Prénom	GÉORGES
Cabinet ou Société	SAINT-GOBAIN RECHERCHE
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	422-5/S.006
Adresse	Rue
	Code postal et ville
	Pays
N° de téléphone (facultatif)	39 QUAI LUCIEN LEFRANC
N° de télécopie (facultatif)	19 13 13 10 10 AUBERVILLIERS
Adresse électronique (facultatif)	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01 48 39 59 52
N° de télécopie (facultatif)	01 48 34 66 96
7 INVENTEUR(S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [] [] [] [] []	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Georges BOURGEOIS Pouvoir 422-5/S.006	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

5.

SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET

10

L'invention concerne un substrat transparent, notamment en verre, destiné à être incorporé dans un vitrage et muni, sur au moins une de ses
15 faces, d'un revêtement antireflet.

Selon d'autres aspects de l'invention, le revêtement peut être du type anti-solaire et/ou bas émissif.

Un revêtement antireflet est usuellement constitué d'un empilement de couches minces interférentielles, en général une alternance de couches à base
20 de matériau diélectrique à forts et faibles indices de réfraction. Déposé sur un substrat transparent, un tel revêtement a pour fonction d'en diminuer sa réflexion lumineuse, donc d'en augmenter sa transmission lumineuse. Un substrat ainsi revêtu voit donc son ratio lumière transmise/lumière réfléchie augmenter, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière lui. Lorsqu'on
25 cherche à atteindre un effet antireflet maximal, il est alors préférable de munir les deux faces du substrat de ce type de revêtement.

Il y a beaucoup d'applications à ce type de produit : il peut servir de vitrage dans le bâtiment, ou de vitrage dans les meubles de vente, par exemple en tant que présentoir de magasin et verre bombé architectural, afin de mieux
30 distinguer ce qui se trouve dans la vitrine, même quand l'éclairage intérieur est faible par rapport à l'éclairage extérieur. Il peut aussi servir de verre de comptoir.

Des exemples de revêtements antireflets sont décrits dans les brevets EP 0 728 712 et WO97/43224.

La plupart des revêtements antireflets mis au point à ce jour ont été optimisés pour minimiser la réflexion lumineuse à incidence normale, sans
5 prendre en compte l'aspect optique et l'esthétique du vitrage vu de façon oblique, la durabilité mécanique de l'empilement et la tenue du produit aux traitements thermiques (de type trempe, recuit, bombage). Il est ainsi connu qu'à incidence normale, on peut obtenir des valeurs de réflexion lumineuse R_L très faibles avec des empilements à quatre couches avec une alternance
10 couche à haut indice / couche à bas indice / couche à haut indice / couche à bas indice. Les couches à haut indice sont généralement en TiO_2 ou en Nb_2O_5 qui présentent effectivement un indice élevé, d'environ respectivement 2,45 et 2,35 et les couches à bas indice sont le plus souvent en SiO_2 , d'indice environ 1,45

15 Lorsque l'on désire que l'empilement conserve ses propriétés optiques, mécaniques (dureté, résistance à la rayure, à l'abrasion), résistance chimique, lors de traitement thermique (bombage et/ou trempe), il est connu d'avoir recours en tant que couche à haut indice, à une couche à base de Si_3N_4 . Cependant, son indice de réfraction, à 550 nm, qui est sensiblement voisin de
20 2,0, limite les possibilités d'optimisation optique.

L'invention a alors pour but de remédier aux inconvénients ci-dessus, en cherchant à mettre au point un revêtement qui garantisse à la fois une bonne esthétique du vitrage et ce, quel que soit l'angle d'incidence, une durabilité mécanique et chimique élevées et une bonne tenue aux traitements thermiques
25 (recuit, trempe, bombage, pliage), et ceci sans compromettre la faisabilité économique et/ou industrielle de sa fabrication.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat transparent, notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un empilement de couches minces à base de matériaux diélectriques d'indices de réfraction forts et/ou
30 faibles, qui se caractérise en ce qu'au moins l'une des couches à haut indice de réfraction comprend un nitrure mixte de silicium et de zirconium

Au sens de l'invention, on comprend par "couche" soit une couche unique, soit une superposition de couches où chacune d'elles respecte l'indice

de réfraction indiqué et où la somme de leurs épaisseurs géométriques reste également la valeur indiquée pour la couche en question.

Au sens de l'invention, les couches sont en matériau diélectrique, notamment du type oxyde, nitrure ou d'oxynitrure de métaux comme cela sera
5 détaillé ultérieurement. On n'exclut cependant pas qu'au moins l'une d'entre elles soit modifiée de façon à être au moins un peu conductrice, par exemple en dopant un oxyde métallique, ceci par exemple pour conférer à l'empilement antireflet également une fonction antistatique.

L'invention s'intéresse préférentiellement aux substrats verriers, mais
10 s'applique aussi aux substrats transparents à base de polymère, par exemple en polycarbonate.

L'invention porte donc sur un empilement antireflet à au moins une séquence de quatre couches alternant couches à haut et bas indices de réfraction.

15 Les critères d'épaisseur et d'indice de réfraction retenus dans l'invention permettent d'obtenir un effet antireflet à large bande de basse réflexion lumineuse, présentant une teinte neutre en transmission et une bonne esthétique en réflexion, et ce quel que soit l'angle d'incidence sous lequel on observe le substrat ainsi revêtu.

20 Selon un autre aspect de l'invention, l'invention vise tout substrat muni d'au moins un empilement de couches minces, à fonctionnalité de contrôle solaire ou bas-émissive (Low E).

En effet, l'invention concerne les substrats transparents, de préférence rigides du type verre, qui sont munis d'empilements de couches minces
25 comprenant au moins une couche métallique pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou le rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde, en vue de constituer des vitrages.

L'invention s'intéresse aux empilements alternant des couches métalliques, notamment à base d'argent et des couches en matériau
30 diélectrique du type oxyde métallique ou nitrure, permettant de conférer aux vitrages des propriétés de protection solaire ou de basse émissivité (double-vitrage de bâtiment, vitrages feuilletés de véhicule, ...). Elle s'intéresse plus particulièrement aux substrats verriers munis de tels empilements et qui doivent subir des opérations de transformation impliquant un traitement thermique à au

moins 500°C : il peut notamment s'agir d'une trempe, d'un recuit ou d'un bombage.

Plutôt que de déposer les couches sur le verre après son traitement thermique (ce qui pose des problèmes technologiques importants), on a, dans un premier temps, cherché à adapter les empilements de couches pour qu'ils puissent subir de tels traitements tout en gardant l'essentiel de leurs propriétés thermiques. Le but était donc d'éviter la détérioration des couches fonctionnelles, les couches d'argent notamment. Une solution, exposée dans le brevet EP-506 507, consiste à protéger les couches d'argent en les encadrant par des couches métalliques venant protéger les couches d'argent. On a alors un empilement bombable ou trempable, dans la mesure où il est au moins aussi performant dans la réflexion des infrarouges ou du rayonnement solaire avant qu'après le bombage ou la trempe. Cependant, l'oxydation / la modification des couches ayant protégé les couches d'argent sous l'effet de la chaleur conduisent à modifier sensiblement les propriétés optiques de l'empilement, notamment en induisant une augmentation de la transmission lumineuse et une modification de la colorimétrie en réflexion. Et ce chauffage tend également à créer des défauts optiques : des piqûres et/ou diverses altérations de petite taille conduisant à un niveau de flou significatif (on entend généralement par "altérations de petite taille" des défauts de taille inférieure à 5 micromètres, tandis que des "piqûres" s'entendent par des défauts de taille au-delà de 50 micromètres, notamment entre 50 et 100 micromètres, avec bien sûr la possibilité d'avoir également des défauts de taille intermédiaire, c'est-à-dire entre 5 et 50 micromètres).

Dans un second temps, on a alors cherché à mettre au point de tels empilements de couches minces qui soient capables de conserver à la fois leurs propriétés thermiques et leurs propriétés optiques après traitement thermique, en minimisant toute apparition de défauts optiques. L'enjeu était d'avoir ainsi des empilements de couches minces à performances optiques/thermiques fixes, qu'ils aient ou non à subir des traitements thermiques.

Une première solution a été proposée dans le brevet EP-847 965 : elle est davantage axée sur des empilements comprenant du type précédent (à deux couches d'argent), et décrit l'utilisation à la fois d'une couche-barrière au-

dessus des couches d'argent et d'une couche absorbante ou stabilisante, adjacente auxdites couches d'argent et permettant de les stabiliser.

Elle décrit des empilements du type : $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$
 $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$

5 Une deuxième solution a été proposée dans le brevet FR2827855. Elle préconise l'utilisation d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couches fonctionnelles A à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire, notamment métalliques, et de $n+1$ revêtements B avec $n \geq 1$. Lesdits revêtements B comportent une ou une
10 superposition de couches en matériau diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle A soit disposée entre deux revêtements B. Le ou les couches fonctionnelles est (sont) à base d'argent, les couches-barrière à la diffusion de l'oxygène (les couches B) sont notamment à base de nitrure de silicium. Cet empilement présente en outre la particularité qu'au moins une des
15 couches fonctionnelles A est directement en contact avec le revêtement diélectrique B disposé au-dessus d'elle, et est en contact avec le revêtement diélectrique B disposé au-dessous d'elles par l'intermédiaire d'une couche C absorbante au moins dans le visible, du type métallique éventuellement nitruré. Elle propose des empilements du type $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4$

20 Ces solutions sont satisfaisantes dans la plupart des cas. Cependant, on a de plus en plus besoin d'avoir des verres aux galbes très prononcés et/ou de forme complexe (double courbure, courbure en forme de S ...). C'est tout particulièrement le cas des verres servant à faire des pare-brise automobiles ou des vitrines. Et dans ce cas, on impose aux verres des traitements localement
25 différenciés, sur le plan thermique et/ou mécanique, comme cela est notamment décrit dans les brevets FR- 2 599 357, US-6 158 247, US-4 915 722 ou US-4 764 196. Cela est particulièrement sollicitant pour les empilements de couches minces : on peut alors avoir l'apparition de défauts optiques localisés, de légères variations d'aspect en réflexion d'un point à un autre du vitrage.

30 L'un des buts de l'invention est de chercher à améliorer les performances énergétiques et optiques des empilements, tout en conservant leur comportement au traitement thermique (trempe, bombage, recuit).

Quel que soit le type d'empilement (antireflet, bas émissif, anti-solaire), la sélection des critères a été délicate, car les inventeurs ont pris en compte la

faisabilité industrielle du produit ainsi que l'obtention de propriétés optiques optimisées dans le domaine du visible ou dans le domaine de l'infra rouge, pour différentes valeurs d'angle d'incidence, et ceci sans compromettre les propriétés de durabilité mécanique et de résistance aux traitements thermiques de l'empilement.

Spécifiquement, pour les empilements antireflets, les inventeurs y sont parvenus, avec notamment l'abaissement d'au moins 3 ou 4% de la valeur de R_L dans le visible (calculée pour un substrat muni d'un seul empilement déposé sur l'une des faces).

Pour un substrat comportant sur au moins l'une de ses faces, l'empilement objet de l'invention, les inventeurs ont pu obtenir, en réflexion, des valeurs de b^* négatives dans le système de colorimétrie (L , a^* , b^*) inférieures pour a^* et b^* , en valeur absolue, à 15.

Cela se traduit par une diminution significative des reflets et une couleur verte, bleue en réflexion (évitant l'aspect jaunâtre ou l'aspect rougeâtre) qui est actuellement jugée esthétique dans de nombreuses applications, notamment dans le domaine du bâtiment. Les inventeurs ont également obtenu que ces mêmes empilements puissent être trempés ou bombés avec conservation des propriétés optiques.

En effet, l'utilisation d'un matériau diélectrique à plus haut indice que 2 permet d'augmenter l'épaisseur totale des couches fonctionnelles, ce qui contribue à améliorer les performances énergétiques et/ou esthétiques du produit.

Spécifiquement pour les empilements comportant des couches fonctionnelles devant assurer un contrôle solaire, les inventeurs y sont parvenus, avec notamment l'amélioration des performances énergétiques, sans détériorer les performances dans le domaine de l'esthétique, de la durabilité tant mécanique que chimique, les empilements objet de l'invention étant de plus adaptés pour subir un traitement thermique (recuit, trempe, bombage)

Les deux caractéristiques les plus marquantes de l'invention sont les suivantes :

→ Il a été découvert que contrairement au fait que le nitrure de zirconium soit particulièrement absorbant dans le domaine du visible, son caractère absorbant

faisabilité industrielle du produit ainsi que l'obtention de propriétés optiques optimisées dans le domaine du visible ou dans le domaine de l'infra rouge, pour différentes valeurs d'angle d'incidence, et ceci sans compromettre les propriétés de durabilité mécanique et de résistance aux traitements thermiques de l'empilement.

Spécifiquement, pour les empilements antireflets, les inventeurs y sont parvenus, avec notamment l'abaissement d'au moins 3 ou 4% de la valeur de R_L dans le visible (calculée pour un substrat muni d'un seul empilement déposé sur l'une des faces), selon un angle normal d'incidence.

Pour un substrat comportant sur au moins l'une de ses faces, l'empilement objet de l'invention, les inventeurs ont pu obtenir, en réflexion, des valeurs de b^* négatives dans le système de colorimétrie (L , a^* , b^*) inférieures pour a^* et b^* , en valeur absolue, à 15.

Cela se traduit par une diminution significative des reflets et une couleur verte, bleue en réflexion (évitant l'aspect jaunâtre ou l'aspect rougeâtre) qui est actuellement jugée esthétique dans de nombreuses applications, notamment dans le domaine du bâtiment. Les inventeurs ont également obtenu que ces mêmes empilements puissent être trempés ou bombés avec conservation des propriétés optiques.

En effet, l'utilisation d'un matériau diélectrique à plus haut indice que 2 permet d'augmenter l'épaisseur totale des couches fonctionnelles, ce qui contribue à améliorer les performances énergétiques et/ou esthétiques du produit.

Spécifiquement pour les empilements comportant des couches fonctionnelles devant assurer un contrôle solaire, les inventeurs y sont parvenus, avec notamment l'amélioration des performances énergétiques, sans détériorer les performances dans le domaine de l'esthétique, de la durabilité tant mécanique que chimique, les empilements objet de l'invention étant de plus adaptés pour subir un traitement thermique (recuit, trempe, bombage)

Les deux caractéristiques les plus marquantes de l'invention sont les suivantes :

➤ Il a été découvert que contrairement au fait que le nitrure de zirconium soit particulièrement absorbant dans le domaine du visible, son caractère absorbant

n'est plus prédominant lorsqu'il est présent au sein d'un nitrure mixte de silicium et zirconium (à condition cependant que sa teneur soit contrôlée) et qu'il fait bénéficier à ladite couche d'une augmentation substantielle de la valeur de son indice global de réfraction

- 5 ➔ Il a également été montré que l'utilisation de matériaux mixtes à base de Si_3N_4 permettait d'obtenir des empilements possédant des propriétés de résistance mécanique (résistance à l'abrasion, aux rayures, au nettoyage) et de résistance aux traitements thermiques (recuit, trempe, bombage) des empilements, non dégradées par rapport à celles d'empilements à base de
- 10 Si_3N_4 pur.

Sont données ci-après les gammes préférées des épaisseurs géométriques et des indices des quatre couches de l'empilement antireflet selon l'invention, cet empilement étant dénommé A :

- n_1 et/ou n_3 sont compris entre 2,00 et 2,30, notamment entre 2,15 et 2,25, et
15 préférentiellement voisin de 2,20.
- n_2 et/ou n_4 sont compris entre 1,35 et 1,65.
- e_1 est compris entre 5 et 50 nm, notamment entre 10 et 30 nm, ou entre 15 et 25 nm.
- e_2 est compris entre 5 et 50 nm, notamment inférieur ou égal à 35 nm ou à
20 30 nm, en étant notamment compris entre 10 et 35 nm.
- e_3 est compris entre 40 et 120 nm et préférentiellement entre 45 et 80 nm.
- e_4 est compris entre 45 et 110 nm et préférentiellement entre 70 et 100 nm..

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la première et/ou la troisième couche de l'empilement A qui est de type antireflet, celles à haut
25 indice, sont à base de nitrure mixte de silicium et de zirconium ou d'un mélange de ces nitrures mixtes. En variante, ces couches à haut indice sont à base de nitrures mixtes de silicium et de tantale ou d'un mélange de ces derniers. Tous ces matériaux peuvent être éventuellement dopés pour améliorer leur propriétés de résistance chimique et/ou mécanique et/ou électrique.

30 Les matériaux les plus appropriés pour constituer la seconde et/ou la quatrième couche de l'empilement A, celles à bas indice, sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou d'oxycarbure de silicium ou encore à base d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium. Un tel oxyde mixte tend à avoir une meilleure durabilité, notamment chimique, que du SiO_2 pur (Un exemple en est

donné dans le brevet EP- 791 562). On peut ajuster la proportion respective des deux oxydes pour obtenir l'amélioration de durabilité escomptée sans trop augmenter l'indice de réfraction de la couche.

5 Ainsi, les substrats incorporant de telles couches dans leur empilement peuvent subir sans dommage, des traitements thermiques comme un recuit, une trempe, un bombage ou même un pliage. Ces traitements thermiques n'altèrent les propriétés optiques quel que soit l'angle d'incidence sous lequel les substrats ainsi revêtus sont observés, cette fonctionnalité étant particulièrement importante pour les vitrages de bâtiment.

10 On peut ainsi avoir une seule configuration d'empilement que le verre porteur soit ou non destiné à subir un traitement thermique. Même s'il n'est pas destiné à être chauffé, il reste intéressant d'utiliser au moins une couche en nitrure, car elle améliore la durabilité mécanique et chimique de l'empilement dans son ensemble.

15 Selon un mode de réalisation particulier, la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice, peuvent en fait être constituées de plusieurs couches à haut indice superposées, l'une de ces couches étant à base de nitrure de silicium dopé au zirconium : $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$.

20 Le verre choisi pour le substrat revêtu de l'empilement A selon l'invention ou pour les autres substrats qui lui sont associés pour former un vitrage, peut être particulier, par exemple extra-clair du type "Diamant", ou clair du type "Planilux" ou teinté du type "Parsol", trois produits commercialisés par Saint-Gobain Vitrage, ou encore être de type "TSA" ou "TSA ++" comme décrit dans le brevet EP 616 883. Il peut aussi s'agir de verres éventuellement teintés
25 comme décrit dans les brevets WO 94/14716; WO 96/00194, EP 0 644 164 ou WO 96/28394. Il peut être filtrant vis-à-vis de rayonnements du type ultraviolet.

L'invention a également pour objet les vitrages incorporant les substrats munis de l'empilement A de couches définies plus haut. Le vitrage en question peut être "monolithique" c'est-à-dire composé d'un seul substrat revêtu de
30 l'empilement de couches sur une de ses faces. Sa face opposée peut être dépourvue de tout revêtement, en étant nue ou recouverte d'un autre revêtement B ayant une fonctionnalité différente ou identique à celle de l'empilement A.

Il peut s'agir d'un revêtement à fonction anti-solaire (utilisant par exemple une ou plusieurs couches d'argent entourées de couches en diélectrique, ou des couches comprenant en outre des nitrures comme TiN ou ZrN ou en oxydes métalliques ou en acier ou en alliage Ni-Cr), à fonction bas-
 5 émissive (par exemple en oxyde de métal dopé comme SnO₂:F ou oxyde d'indium dopé à l'étain ITO ou une ou plusieurs couches d'argent), à fonction de blindage électromagnétique, à fonction anti-statique (oxyde métallique dopé ou sous-stoechiométrique en oxygène), couche chauffante (oxyde métallique dopé, Cu, Ag par exemple) ou réseau de fils chauffants (fils de cuivre ou de tungstène ou bandes sérigraphiées à partir de pâte à l'argent conductrice),
 10 anti-buée (à l'aide d'une couche hydrophile), anti-pluie (à l'aide d'une couche hydrophobe, par exemple à base de polymère fluoré), anti-salissures (revêtement photocatalytique comprenant du TiO₂ au moins partiellement cristallisé sous forme anatase).

Un autre vitrage intéressant incorporant un substrat revêtu selon l'invention a une structure feuilletée, qui associe deux substrats verriers à l'aide d'une ou plusieurs feuilles en matériau thermoplastique comme le polyvinylbutyral PVB. Dans ce cas, l'un des deux substrats est muni, en face externe (opposée à l'assemblage du verre avec la feuille thermoplastique), de
 20 l'empilement antireflet selon l'invention. L'autre verre, en face externe également, pouvant comme précédemment, être nu, revêtu de couches ayant une autre fonctionnalité, revêtu du même empilement antireflet ou d'un autre type (B) d'empilement, ou encore d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité comme dans le cas précédent (cet autre revêtement peut aussi
 25 être disposé non pas sur une face opposée à l'assemblage, mais sur une des faces de l'un des substrats rigides qui se trouve tournée du côté de la feuille thermoplastique d'assemblage). On peut ainsi munir le vitrage feuilleté d'un réseau de fils chauffants, d'une couche chauffante ou d'un revêtement anti-solaire à l'"intérieur" du feuilleté.

30 L'invention comprend aussi les vitrages munis de l'empilement antireflet de l'invention et qui sont des vitrages multiples, c'est-à-dire utilisant au moins deux substrats séparés par une lame de gaz intermédiaire (double ou triple vitrage). Là encore, les autres faces du vitrage peuvent être également traitées antireflet ou présenter une autre fonctionnalité.

A noter que cette autre fonctionnalité peut aussi consister à disposer sur une même face l'empilement antireflet et l'empilement ayant une autre fonctionnalité (par exemple en surmontant l'antireflet d'une très fine couche de revêtement anti-salissures.), l'ajout de cette fonctionnalité supplémentaire ne se
5 faisant pas bien entendu au détriment des propriétés optiques.

Ainsi, selon une caractéristique avantageuse de l'invention, cette autre fonctionnalité qui est ajoutée sur l'empilement antireflet selon l'invention peut consister en une couche dite DLC (Diamond Like Carbon)

Ainsi, selon une caractéristique avantageuse de l'invention, cette autre
10 fonctionnalité qui est ajoutée sur l'empilement antireflet selon l'invention peut consister en une couche servant de protection mécanique (et/ou anti-rayure) de type carbone amorphe tétraédrique hydrogéné ta-C:H (appelée DLC pour Diamond Like Carbon). Ces couches composées d'atomes de carbone et d'hydrogène sont caractérisées par une concentration élevée (pouvant aller
15 jusqu'à 80%) de liaison carbone sp^3 , qui confère aux couches leur dureté élevée (dureté mesurée par nano-indentation pouvant aller jusqu'à 80 GPa), un coefficient de friction faible (mesurable macroscopiquement ainsi que par nano-rayure) et une bonne résistance aux agressions chimiques.

La formation des liaisons sp^3 étant énergétiquement défavorable, elle
20 nécessite un apport énergétique important pouvant être fourni par un bombardement ionique et/ou une température élevée. Ainsi une telle couche peut être fabriquée par la dissociation d'un précurseur contenant entre autre de l'hydrogène et du carbone (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , etc. mais aussi provenir de HMDSO, TEOS contenant d'autres atomes comme le silicium ou l'aluminium
25 par exemple) dans une source ionique (basée ou non sur le principe de couche anodique –Anode layer source- avec ou sans grille d'accélération des ions, excité par courant continu, alternatif ou rayonnement micro-onde) et de diriger le flux d'ions ainsi créé sur le substrat -chauffé ou non- avec des énergies entre 100-2000 eV. Pour optimiser les propriétés optiques (indice de réfraction,
30 coefficient d'absorption de la couche, transmission totale de l'empilement) et réduire les contraintes de la couche ainsi créée, il peut être nécessaire de contrôler et d'augmenter la teneur d'hydrogène (à des concentrations atomiques pouvant aller jusqu'à 40 pour cent atomiques) dans la couche, par exemple en ajoutant de l'hydrogène gazeux dans la couche.

L'invention a également pour objet le procédé de fabrication des substrats verriers à revêtement selon l'invention. Un procédé consiste à déposer l'ensemble des couches, successivement les unes après les autres, par une technique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique ou par décharge couronne. Ainsi, on peut déposer les couches d'oxyde par pulvérisation réactive du métal en question en présence d'oxygène et les couches en nitrure en présence d'azote. Pour faire du SiO_2 ou du Si_3N_4 , on peut partir d'une cible en silicium, d'une cible en zirconium que l'on dope légèrement avec un métal comme l'aluminium pour la rendre suffisamment conductrice.

L'invention a également pour objet les applications de ces vitrages, dont la plupart ont déjà été évoquées : vitrine, présentoir, comptoir de magasin, vitrages pour le bâtiment, pour tout dispositif d'affichage comme les écrans d'ordinateur, la télévision, tout mobilier verrier, tout verre décoratif, les toits pour automobile. Ces vitrages peuvent être bombés/trempés après dépôt des couches.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention vont maintenant ressortir des exemples suivants non limitatifs, à l'aide des figures :

La figure 1 est un substrat muni sur une de ses deux faces d'un empilement antireflet à quatre couches selon l'invention,

La figure 2 est un substrat muni sur chacune de ses faces d'un empilement antireflet à quatre couches selon l'invention,

Tous les exemples 1 à 4 concernent des empilements antireflets à quatre couches. Les couches ont toutes été déposées de façon conventionnelle par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique et réactive, en atmosphère oxydante à partir de cible de Si ou de métal pour faire des couches en SiO_2 ou en oxyde métallique, à partir de cible de Si ou de métal en atmosphère nitrurante pour faire des nitrures, et dans une atmosphère mixte oxydante/nitrurante pour faire les oxynitrures. Les cibles en Si peuvent contenir un autre métal en faible quantité, notamment Zr, Al, notamment afin de les rendre plus conductrices.

On donne ci-après des compositions de couches Si_3N_4 dopées au zirconium, ayant été utilisées dans les exemples ci-après

Type de dopage	Indice de réfraction et absorption	Si/Zr (atomique)
$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$	$N=2,20$ abs=1%	5.0
$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$	$N=2,25$; abs=1.5%	4.60

Exemple 1

(6) : Verre

- 5 (1) : Si_3N_4 indice $n_1 = 2$
 (2) : SiO_2 indice $n_2 = 1,46$
 (3) : $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$ indice $n_3 = 2,2$
 (4) : SiO_2 indice $n_4 = 1,46$

- 10 Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

- 15 Ce verre constitue un vitrage monolithique et il est muni sur ses deux faces d'un empilement antireflet selon l'invention.

$\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{verre}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{SiO}_2$ (une couche de $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$)

- 20 Le tableau ci-dessous résumé l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

EXEMPLE 1	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	2	1,46	2,2	1,46
E_i	20 nm	35 nm	117 nm	85 nm

- 25 Le tableau suivant donne les paramètres optiques, dans le diagramme (L, a^*, b^*) pour divers angles d'incidence.

Empilement	$\Theta=0^\circ$	$\Theta=10^\circ$	$\Theta=20^\circ$	$\Theta=30^\circ$	$\Theta=40^\circ$	$\Theta=50^\circ$	$\Theta=60^\circ$	$\Theta=70^\circ$	entre $\Theta=0^\circ$ et $\Theta=70^\circ$
Exemple 1	$a^*=-3$ $b^*=-10$	$a^*=-3$ $b^*=-10$	$a^*=1$ $b^*=-9$	$a^*=4$ $b^*=-7$	$a^*=5$ $b^*=-3$	$a^*=4$ $b^*=-0,5$	$a^*=3$ $b^*=0,5$	$a^*=2$ $b^*=0,8$	$\Delta a^*=8$ $\Delta b^*=11$

Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant du bâtiment, pour laquelle la couleur en réflexion est neutre (voisine du gris, du bleu), la réflexion lumineuse est très sensiblement inférieure à 2 %, les valeurs de a^*, b^* sont sensiblement inférieures en valeur absolue à 10, et cette neutralité de couleur en réflexion est conservée entre 0° et 70° d'angle d'incidence.

Exemple 2

(6) : Verre

(1) : $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$ indice $n_1 = 2,2$

(2) : SiO_2 indice $n_2 = 1,46$

(3) : $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$ indice $n_3 = 2,2$

(4) : SiO_2 indice $n_4 = 1,46$

Il s'agit du verre 6 de la figure 1 muni sur ses deux faces d'un empilement antireflet selon l'invention du type.

$\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{verre}/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{SiO}_2$

Le tableau ci-dessous résume l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

EXEMPLE 2	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	2,2	1,46	2,2	1,46
e_i	15 nm.	18 nm	98 nm	86 nm

Le tableau suivant donne les paramètres optiques, dans le diagramme (L, a^*, b^*) pour divers angles d'incidence

Empilement	$\Theta=0^\circ$	$\Theta=10^\circ$	$\Theta=20^\circ$	$\Theta=30^\circ$	$\Theta=40^\circ$	$\Theta=50^\circ$	$\Theta=60^\circ$	$\Theta=70^\circ$	entre $\Theta=0^\circ$ et $\Theta=70^\circ$
Exemple 2	$A^*=-5$	$a^*=-5$	$a^*=-6$	$A^*=-4$	$a^*=1,5$	$a^*=6,5$	$a^*=7,5$	$a^*=6$	$\Delta a^*=13$
	$B^*=-5$	$b^*=-4$	$b^*=-1$	$b^*=1$	$b^*=-0,5$	$b^*=-3$	$b^*=-3$	$b^*=-2$	$\Delta b^*=6$

Cet empilement est particulièrement adapté pour une application relevant du bâtiment, pour laquelle la couleur en réflexion est neutre (voisine du gris, du bleu), la réflexion lumineuse est très sensiblement inférieure à 2 %, les valeurs de a^* , b^* sont sensiblement inférieures en valeur absolue à 10, et cette couleur neutre en réflexion est conservée entre 0° et 70° d'angle d'incidence.

Les exemples 1 et 2 sont à comparer avec des empilements connus de l'art antérieur faisant l'objet des exemples 3 et 4.

Exemples 3 et 4

(6) : Verre

(1) : Si_3N_4 indice $n_1 = 2.0$

(2) : SiO_2 indice $n_2 = 1,46$

(3) : Si_3N_4 indice $n_3 = 2.0$

(4) : SiO_2 indice $n_4 = 1,46$

Il s'agit du verre 6 de la figure 1. Le verre est un verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur, commercialisé sous le nom de Planilux par Saint-Gobain Vitrage.

Ce verre est muni sur ses deux faces de l'empilement antireflet.

$\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{verre}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$

Le tableau ci-dessous résume l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

EXEMPLE 3	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	2,0	1,46	2,0	1,46
e_i	18 nm	28 nm	102 nm	90 nm
EXEMPLE 4	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	2,0	1,46	2,0	1,46
e_i	35 nm	19 nm	50 nm	90 nm

Le tableau suivant donne les paramètres optiques, dans le diagramme (L, a^*, b^*) pour divers angles d'incidence

Empilements	$\Theta=0^\circ$	$\Theta=10^\circ$	$\Theta=20^\circ$	$\Theta=30^\circ$	$\Theta=40^\circ$	$\Theta=50^\circ$	$\Theta=60^\circ$	$\Theta=70^\circ$	entre $\Theta=0^\circ$ et $\Theta=70^\circ$
Exemple 3	$a^*=2$ $b^*=-25$	$a^*=2$ $b^*=-25$	$a^*=2$ $b^*=-20$	$a^*=5$ $b^*=-15$	$a^*=7$ $b^*=-10$	$a^*=8$ $b^*=-7$	$a^*=8$ $b^*=-5$	$a^*=6$ $b^*=-3$	$\Delta a^*=6$ $\Delta b^*=22$
Exemple 4	$a^*=-5$ $b^*=-5$	$a^*=-5$ $b^*=-5$	$a^*=-0,6$ $b^*=-4$	$a^*=6,5$ $b^*=-4$	$a^*=12$ $b^*=-2$	$a^*=13$ $b^*=0,6$	$a^*=10$ $b^*=2$	$a^*=6,5$ $b^*=2$	$\Delta a^*=18$ $\Delta b^*=7$

5

L'empilement de l'exemple 3 est également adapté pour application relevant du bâtiment, mais pour un angle d'incidence variant entre 0° et 70° , la couleur en réflexion exprimée dans le diagramme (L, a^*, b^*) demeure dans le rouge, violet. Cette couleur n'est pas recommandée pour de telles applications et jugée inesthétique. Les propriétés optiques demeurent constantes entre 0° et 70° d'angle d'incidence, mais ne correspondent pas aux normes esthétiques jugées acceptables dans le domaine du bâtiment.

10

L'empilement de l'exemple 4 voit sa couleur en réflexion passée du gris (pour 0° d'angle d'incidence), puis au bleue (pour 30 à 40° d'angle d'incidence) et enfin au rouge pour 70° d'angle d'incidence.

15

Dans cet exemple, les propriétés optiques ne sont pas conservées.

En conclusion, le dopage en zirconium de l'une au moins des couches à haut indice (Si_3N_4) permet d'éviter de très forte modification de la couleur en réflexion lors de la variation de l'angle d'incidence.

- 5 De plus, selon une caractéristique avantageuse de l'invention, les empilements selon l'invention (par exemple ceux des exemples 1 et 2) peuvent subir des traitements thermiques sans altération des propriétés optiques.

On rappelle ci-après la structure de l'empilement en question

10

Exemple 5

(6) : Verre

(1) : $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$ indice $n_1 = 2,2$

15 (2) : SiO_2 indice $n_2 = 1,46$

(3) : $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$ indice $n_3 = 2,2$

(4) : SiO_2 indice $n_4 = 1,46$

20 Il s'agit du verre 6 de la figure 1 muni sur ses deux faces d'un empilement antireflet selon l'invention du type.

$\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{verre}/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{SiO}_2$

Les épaisseurs géométriques sont les suivantes :

25

EXEMPLE 5	COUCHE (1)	COUCHE (2)	COUCHE (3)	COUCHE (4)
n_i	2,2	1,46	2,2	1,46
e_i	15 nm	18 nm	98 nm	86 nm

Cet empilement (qui est identique à l'empilement antireflet faisant l'objet de l'exemple 2) est soumis à un traitement thermique de type recuit.

Ces propriétés entre avant recuit et après recuit ne sont pas substantiellement modifiées, altérées, comme le prouve le tableau ci-après qui montre l'évolution de la couleur dans le diagramme (L,a*,b*).

Empilement	$\Theta=0^\circ$	$\Theta=10^\circ$	$\Theta=20^\circ$	$\Theta=30^\circ$	$\Theta=40^\circ$	$\Theta=50^\circ$	$\Theta=60^\circ$	$\Theta=70^\circ$
Exemple 2	A*=-4.8	a*=-5.4	a*=-6	a*=-4.5	a*=1,5	a*=6,4	A*=7.5	a*=5.9
	b*=-4.9	b*=-3.6	b*=-0.8	b*=1.0	b*=-0,5	b*=-2.7	b*=-3.2	b*=-2.3
Exemple 5	A*=-7.4	a*=-7.6	a*=-7.4	a*=-4.6	a*=2.6	a*=7.5	a*=8.2	a*=6.1
	B*=-2.2	b*=-1.4	b*=0.4	b*=1.0	b*=-0,9	b*=-2.6	b*=-2.6	b*=-1.6

5

Les empilements faisant l'objet des exemples suivants 6 et 7 sont du type contrôle solaire, particulièrement conçus pour des applications relevant de l'automobile.

La conjugaison de la bonne qualité optique et des évolutions optiques limitées au bombage sont obtenues par le choix judicieux des couches métalliques différentes.

La première couche de matériau diélectrique (a) comporte une couche barrière à la diffusion de l'oxygène. Cette couche comprend des nitrures mixtes de silicium et de zirconium, renfermant éventuellement au moins un autre métal tel que l'aluminium.

Cette couche diélectrique a essentiellement pour fonction de bloquer la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur de l'empilement, y compris à haute température. Le nitrure mixte étant largement inerte face à une attaque oxydante, il ne subit aucune modification chimique (du type oxydation) ou structurelle notable lors d'un traitement thermique du type trempe. Il n'entraîne donc quasiment aucune modification optique de l'empilement en cas de traitement thermique, notamment en terme de niveau de transmission lumineuse. Cette couche peut aussi faire office de barrière à la diffusion d'espèces migrant du verre, des alcalins notamment. En outre, grâce à son indice de réfraction voisin de 2,2 il prend aisément place dans un empilement de couches du type contrôle solaire

Cette couche peut généralement être déposée selon une épaisseur d'au moins 10 nm, par exemple comprise entre 15 et 70 nm.

Ces propriétés entre avant recuit et après recuit ne sont pas substantiellement modifiées, altérées, comme le prouve le tableau ci-après qui montre l'évolution de la couleur dans le diagramme (L, a^*, b^*).

Empilement	$\Theta=0^\circ$	$\Theta=10^\circ$	$\Theta=20^\circ$	$\Theta=30^\circ$	$\Theta=40^\circ$	$\Theta=50^\circ$	$\Theta=60^\circ$	$\Theta=70^\circ$
Exemple 2	$A^*=-4.8$ $b^*=-4.9$	$a^*=-5.4$ $b^*=-3.6$	$a^*=-6$ $b^*=-0.8$	$a^*=-4.5$ $b^*=1.0$	$a^*=1,5$ $b^*=-0,5$	$a^*=6,4$ $b^*=-2.7$	$A^*=-7.5$ $b^*=-3.2$	$a^*=-5.9$ $b^*=-2.3$
Exemple 5	$A^*=-7.4$ $B^*=-2.2$	$a^*=-7.6$ $b^*=-1.4$	$a^*=-7.4$ $b^*=0.4$	$a^*=-4.6$ $b^*=1.0$	$a^*=2.6$ $b^*=-0,9$	$a^*=7.5$ $b^*=-2.6$	$a^*=8.2$ $b^*=-2.6$	$a^*=-6.1$ $b^*=-1.6$

5

Les empilements faisant l'objet des exemples suivants 6 et 7 sont du type contrôle solaire, particulièrement conçus pour des applications relevant de l'automobile.

La conjugaison de la bonne qualité optique et des évolutions optiques limitées au bombage sont obtenues par le choix judicieux des couches métalliques différentes.

La première couche de matériau diélectrique (a) comporte une couche barrière à la diffusion de l'oxygène. Cette couche comprend des nitrures mixtes de silicium et de zirconium, renfermant éventuellement au moins un autre métal tel que l'aluminium. Elle peut comporter une couche à base d'oxyde de zinc ou d'oxyde mixte de zinc et d'un autre métal, sous stoechiométrie en oxygène

Cette couche diélectrique a essentiellement pour fonction de bloquer la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur de l'empilement, y compris à haute température. Le nitrure mixte étant largement inerte face à une attaque oxydante, il ne subit aucune modification chimique (du type oxydation) ou structurelle notable lors d'un traitement thermique du type trempe. Il n'entraîne donc quasiment aucune modification optique de l'empilement en cas de traitement thermique, notamment en terme de niveau de transmission lumineuse. Cette couche peut aussi faire office de barrière à la diffusion d'espèces migrant du verre, des alcalins notamment. En outre, grâce à son indice de réfraction voisin de 2,2 il prend aisément place dans un empilement de couches du type contrôle solaire

Cette couche peut généralement être déposée selon une épaisseur d'au moins 10 nm, par exemple comprise entre 15 et 70 nm.

Comme nous l'avons vu précédemment, cette première couche diélectrique peut être revêtue d'une couche d'un autre matériau diélectrique comme l'oxyde de zinc (ZnO) et selon une épaisseur comprise entre 5 et 15 nm.

Une couche métallique inférieure (b) faisant office de « bloqueur » peut
5 être constituée d'un métal X choisi parmi le titane, le nickel, le chrome, le niobium, le zirconium, ou d'un alliage métallique contenant au moins l'un de ces métaux.

L'épaisseur de la couche (b) est avantageusement choisie à une valeur
10 suffisante pour que la couche métallique ne s'oxyde que partiellement au cours d'un traitement thermique tel que la trempe. De préférence, cette épaisseur est inférieure ou égale 6 nm, comprise entre 0,2 et 6 nm, de préférence d'au moins 0,4 nm ou d'au moins 1 nm, suivant les séquences d'empilement envisagées.

Un métal inférieur choisi parmi les métaux avides d'oxygène permet de
15 limiter la diffusion d'oxygène résiduel à travers la couche fonctionnelle et contribue à éviter l'apparition de défauts de type flou ou piquûres. Le métal inférieur s'oxydant peu pendant le traitement thermique, son épaisseur est avantageusement choisie de telle façon qu'il ne contribue pas à l'absorption lumineuse après traitement thermique.

La couche fonctionnelle (c) est typiquement une couche en argent, mais
20 l'invention s'applique de façon identique à d'autres couches métalliques réfléchissantes, comme des alliages d'argent, contenant notamment du titane ou du palladium, ou des couches à base d'or ou de cuivre. Son épaisseur est notamment de 5 à 20 nm, de préférence de l'ordre de 7 à 15 nm.

En variante, une couche métallique supérieure (d) (jouant le rôle de
25 surbloqueur) peut être constituée d'un métal Y choisi parmi le titane, le nickel, le chrome, le niobium, le zirconium, et les alliages métalliques contenant au moins l'un de ces métaux, différent du métal ou alliage X de la couche (b). De manière avantageuse, le métal Y est choisi parmi le titane, le niobium et le zirconium ; il s'agit préférentiellement de titane.

30 L'épaisseur de la couche (d) est avantageusement choisie à une valeur suffisante pour que la couche métallique ne s'oxyde que partiellement au cours d'un traitement thermique tel que la trempe. De préférence, cette épaisseur est inférieure ou égale 6 nm, comprise entre 0.2 et 6 nm, de préférence d'au moins

0.4 nm ou d'au moins 1 nm en fonction des séquences d'empilement envisagées.

Un métal supérieur choisi parmi les métaux avides d'oxygène permet en outre, de bloquer la diffusion de l'oxygène à travers l'empilement et donc de protéger efficacement la couche fonctionnelle d'argent. Cette oxydation du métal supérieur entraîne cependant une évolution de la transmission lumineuse et l'épaisseur maximale de la couche métallique supérieure (d) peut être choisie de façon à limiter le ΔT_L .

Selon une variante de réalisation, la couche fonctionnelle (c) typiquement en argent est directement en contact avec les revêtements métalliques (b) ou (d) disposés au-dessous ou au-dessus d'elle.

Selon les modes de réalisation précédemment décrits, les couches (b) et (d) ne sont pas simultanément présentes dans l'empilement, soit on incorpore la couche (b) en dessous de la couche fonctionnelle (c) (la couche (d) est absente), soit on incorpore la couche (d) au dessus de la couche fonctionnelle (c) et dans ce cas, la couche (b) est omise.

Selon une autre variante de réalisation, au contraire les couches (b) et (d) sont présentes simultanément.

La deuxième couche de matériau diélectrique (e) contenant éventuellement du zirconium a une fonction similaire à la couche (a). Elle comporte en outre une couche barrière à la diffusion de l'oxygène choisie parmi les nitrures mixtes de silicium et zirconium, renfermant éventuellement au moins un autre métal tel que l'aluminium. (De même que la couche (a), la couche (e) peut être complétée par une autre couche à base d'un autre diélectrique du type ZnO, comme par exemple l'oxyde de zinc, et selon une épaisseur comprise entre 5 et 20 nm ($\text{ZnO/Si}_3\text{N}_4\text{:Zr}$).

Cette couche (e) peut généralement être déposée selon une épaisseur d'au moins 10 nm, par exemple comprise entre 15 et 70 nm. Elle peut notamment avoir une épaisseur supérieure à celle de la première couche diélectrique (a).

Bien entendu, dans le cadre de l'invention, il est possible de concevoir des empilements incorporant au moins deux, voire trois séquences d'empilement standard tel que décrit précédemment. Bien entendu, les

0.4 nm ou d'au moins 1 nm en fonction des séquences d'empilement envisagées.

Un métal supérieur choisi parmi les métaux avides d'oxygène permet en outre, de bloquer la diffusion de l'oxygène à travers l'empilement et donc de protéger efficacement la couche fonctionnelle d'argent. Cette oxydation du métal supérieur entraîne cependant une évolution de la transmission lumineuse et l'épaisseur maximale de la couche métallique supérieure (d) peut être choisie de façon à limiter le ΔT_L .

Selon une variante de réalisation, la couche fonctionnelle (c) typiquement en argent est directement en contact avec les revêtements métalliques (b) ou (d) disposés au-dessous ou au-dessus d'elle, (b) ou (d) étant à base d'oxyde de zinc ou d'un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal.

Selon les modes de réalisation précédemment décrits, les couches (b) et (d) ne sont pas simultanément présentes dans l'empilement, soit on incorpore la couche (b) en dessous de la couche fonctionnelle (c) (la couche (d) est absente), soit on incorpore la couche (d) au dessus de la couche fonctionnelle (c) et dans ce cas, la couche (b) est omise.

Selon une autre variante de réalisation, au contraire les couches (b) et (d) sont présentes simultanément.

La deuxième couche de matériau diélectrique (e) contenant éventuellement du zirconium a une fonction similaire à la couche (a). Elle comporte en outre une couche barrière à la diffusion de l'oxygène choisie parmi les nitrures mixtes de silicium et zirconium, renfermant éventuellement au moins un autre métal tel que l'aluminium. (De même que la couche (a), la couche (e) peut être complétée par une autre couche à base d'un autre diélectrique du type ZnO, comme par exemple l'oxyde de zinc, et selon une épaisseur comprise entre 5 et 20 nm (ZnO/Si₃N₄:Zr).

Cette couche (e) peut généralement être déposée selon une épaisseur d'au moins 10 nm, par exemple comprise entre 15 et 70 nm. Elle peut notamment avoir une épaisseur supérieure à celle de la première couche diélectrique (a).

Bien entendu, dans le cadre de l'invention, il est possible de concevoir des empilements incorporant au moins deux, voire trois séquences d'empilement standard tel que décrit précédemment. Bien entendu, les

épaisseurs seront adaptées en conséquence afin de conserver les performances optiques et énergétiques.

Ainsi, on peut par exemple avoir les empilements suivants

- (a)/ZnO par exemple /X/Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)
- 5 - (a)/ZnO par exemple /Ag par exemple /Y/ZnO par exemple/(e)
- (a)/ZnO par exemple /X/Ag par exemple /Y/ZnO par exemple/(e)
- (a)/ZnO par exemple /X/Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)/ZnO par exemple /X/Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)
- (a)/ZnO par exemple /Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)/ZnO par exemple /Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)
- 10 - (a)/ZnO par exemple /Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)/ZnO par exemple /Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)/ZnO par exemple /Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)
- ainsi que des combinaisons des séquences précédentes

- 15 Pour les épaisseurs, on donne à titre d'exemple pour un monocouche fonctionnelle (c'est-à-dire une seule couche fonctionnelle c)

Épaisseur de la couche (a) est égale sensiblement à l'épaisseur de la couche (e), et est comprise entre 10 à 40 nm

Pour un bicouche (c'est-à-dire deux couches fonctionnelles c)

- 20 Épaisseur de la couche (a) est égale sensiblement à l'épaisseur de la couche (e), et est comprise entre 10 à 40 nm, et la couche intermédiaire (a' ou e') dispose d'une épaisseur comprise entre 5 à 70 nm.

Pour un tri-couche (c'est-à-dire trois couches fonctionnelles c)

- 25 Épaisseur de la couche (a) est égale sensiblement à l'épaisseur de la couche (e), et est comprise entre 10 à 40 nm, et les couches intermédiaires (a', et a'' ou e' et e'') disposent d'une épaisseur comprise entre 5 à 70 nm.

- 30 Avantageusement, au moins un des revêtements diélectriques peut comprendre une couche à base d'oxyde(s) métallique(s). Notamment, la couche diélectrique supérieure (e) peut comprendre à sa surface extérieure une couche d'oxyde (f) améliorant la résistance à la rayure de l'empilement, conformant ainsi une couche dite d'overcoat.

Il peut s'agir d'une couche à base d'oxyde de zinc ou d'un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal (du type Al). Il peut aussi s'agir d'oxydes comprenant au moins un des métaux suivants : Al, Ti, Sn, Zr, Nb, W, Ta. Un

épaisseurs seront adaptées en conséquence afin de conserver les performances optiques et énergétiques.

Ainsi, on peut par exemple avoir les empilements suivants

- (a)/ZnO par exemple /X/Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)
- 5 - (a)/ZnO par exemple /Ag par exemple /Y/ZnO par exemple/(e)
- (a)/ZnO par exemple /X/Ag par exemple /Y/ZnO par exemple/(e)
- (a)/ZnO par exemple /X/Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)/ZnO par exemple /X/Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)
- (a)/ZnO par exemple /Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)/ZnO par exemple /Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)
- 10 - (a)/ZnO par exemple /Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)/ZnO par exemple /Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)/ZnO par exemple /Ag par exemple /ZnO par exemple/(e)
- ainsi que des combinaisons des séquences précédentes

- 15 Pour les épaisseurs, on donne à titre d'exemple pour un monocouche fonctionnelle (c'est-à-dire une seule couche fonctionnelle c)

Epaisseur de la couche (a) est égale sensiblement à l'épaisseur de la couche (e), et est comprise entre 10 à 40 nm

Pour un bicouche (c'est-à-dire deux couches fonctionnelles c)

- 20 Epaisseur de la couche (a) est égale sensiblement à l'épaisseur de la couche (e), et est comprise entre 10 à 40 nm, et la couche intermédiaire (a' ou e') dispose d'une épaisseur comprise entre 5 à 70 nm.

Pour un tri-couche (c'est-à-dire trois couches fonctionnelles c)

- 25 Epaisseur de la couche (a) est égale sensiblement à l'épaisseur de la couche (e), et est comprise entre 10 à 40 nm, et les couches intermédiaires (a', et a'' ou e' et e'') disposent d'une épaisseur comprise entre 5 à 70 nm.

- Avantageusement, au moins un des revêtements diélectriques peut comprendre une couche à base d'oxyde(s) métallique(s). Notamment, la couche diélectrique supérieure (e) peut comprendre à sa surface extérieure une
- 30 couche (f) sous/sur stoechiométrique en oxygène et/ou nitruré, améliorant la résistance à la rayure de l'empilement, conformant ainsi une couche dite d'overcoat. Il peut s'agir d'une couche à base d'oxyde de zinc ou d'un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal (du type Al). Il peut aussi s'agir d'oxydes comprenant au moins un des métaux suivants : Al , Ti, Sn, Zr, Nb, W, Ta. Un

exemple d'oxyde mixte de zinc susceptible d'être déposé en couche mince selon l'invention est un oxyde mixte de zinc et d'étain contenant un élément additionnel tel que de l'antimoine, tel que décrit dans WO 00/24686. L'épaisseur de cette couche d'oxyde peut être de 0,5 à 7 nm.

- 5 Selon une autre variante, la dernière couche peut être du type DLC. Avec ce type d'empilement, il est possible, tout en conservant les propriétés optiques, d'améliorer le gain énergétique, ou les deux à la fois.

- 10 Cette amélioration sera optimisée selon les applications visées en choisissant judicieusement de substituer aux couches (a) ou (e) ou les deux simultanément le nitrure de silicium par du nitrure mixte de silicium et de zirconium, éventuellement incorporant un autre métal (aluminium par exemple)

Exemple 6	X	ZnO	Ag	ZnO	X	Ag	X	T _L (%)	R _L (%)	a*(R)	b*(R)	R _E (%)
X=Si ₃ N ₄ :Al N=2.0	25	10	8.5	10	69.6	9.9	29	76.4	10.7	-5.1	-2.2	29.8
Si ₃ N ₄ :Zr:Al N=2.2	23	10	9.4	10	67.5	11.5	28	76.2	10.6	-5.0	-2.6	31.6

Exemple 7	X	Ag	X	Ag	X	T _L (%)	R _L (%)	a*(R)	b*(R)	R _E (%)
X=Si ₃ N ₄ :Al N=2.0	25	9.3	65.3	11	29.5	76.0	9.7	-2.0	-5.1	33.0
X=Si ₃ N ₄ :Zr:Al N=2.2	24	10.3	63.5	12.5	28	76.0	9.6	-2.1	-5.2	35.1

- 15 Le gain énergétique se traduit par une augmentation d'environ 10 % de l'épaisseur totale d'argent et une augmentation d'environ 1.5 % en R_E. Les paramètres optiques a*, b*, T_L (%), R_L (%) demeurent inchangés.

- 20 L'exemple 8 est un exemple d'empilement de type isolation thermique renforcée (Low E) à facteur solaire bas.

On compare les propriétés optiques a*, b*, T_L (%), R_L (%), Te (%) d'un vitrage comportant ce type d'empilement avec celui incorporant les modalités de l'invention.

Le vitrage en question est un vitrage commercialisé par la demanderesse sous la marque Planistar.

Les paramètres optiques sont les suivants : (simulations Filmstar) :

5	$T_L = 69,9 \%$;	$R_{ext} = 10,5 \%$	$T_E = 38,2 \%$
	$L^* = 82,6$	$L^* = 38,8 \%$	
	$a^* = -5,0$	$a^* = -2,2$	
	$b^* = 2,7$	$b^* = -2,1$	

- 10 Les paramètres optiques deviennent lorsqu'on utilise au sein de l'empilement $Si_3N_4:Zr$ (simulations Filmstar) :

Exemple 8

15	$T_L = 70,2 \%$;	$R_{ext} = 10,0 \%$	$T_E = 37,0 \%$
	$L^* = 83,0$	$L^* = 38,1 \%$	
	$a^* = -4,1$	$a^* = -2,1$	
	$b^* = 1,2$	$b^* = -1,8$	

- 20 En conclusion, on remarque que l'utilisation du nitrure de silicium dopé Zr permet d'améliorer les performances anti-solaire du produit (un peu plus de 1% sur la T_E ou le facteur solaire) grâce à une augmentation de l'épaisseur d'argent) tout en baissant le niveau de réflexion du produit (-0,5 %).

- 25 Les exemples 9 et 10 illustrent une variante de l'invention dans laquelle on prévoit, tout en conservant les propriétés optiques, d'améliorer la résistance mécanique (résistance à la rayure, aux agressions mécaniques et chimiques).

- 30 Cet exemple reprend l'empilement faisant l'objet de l'exemple 2 (antireflet) et on ajoute une sur-couche de protection en DLC.

Exemples 9 et 10

(6) : Verre

(1) : $Si_3N_4:Zr$ indice $n1 = 2,2$

- (2) : SiO_2 indice $n_2 = 1,46$
 (3) : $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$ indice $n_3 = 2,2$
 (4) : SiO_2 indice $n_4 = 1,46$
 (5) : DLC indice $n_5 = 1,85$

5

Il s'agit du verre 6 de la figure 1 muni sur ses deux faces d'un empilement antireflet selon l'invention du type.

10

DLC/SiO₂/Si₃N₄:Zr/SiO₂/Si₃N₄:Zr/verre/Si₃N₄:Zr/SiO₂/Si₃N₄:Zr/SiO₂/DLC

Le tableau ci-dessous résume l'indice n_i et l'épaisseur géométrique e_i en nanomètres de chacune des couches :

EXEMPLE 9	Couche (1)	Couche (2)	Couche (3)	Couche (4)	Couche (5)
n_i	2,2	1,46	2,2	1,46	1.85
e_i	14 nm	19 nm	98 nm	78 nm	5 nm
EXEMPLE 10	Couche (1)	Couche (2)	Couche (3)	Couche (4)	Couche (5)
n_i	2,2	1,46	2,2	1,46	1.85
e_i	17 nm	18 nm	98 nm	70 nm	10 nm

15

Pour ces exemples 9 et 10, on donne ci-après les propriétés optiques comparées à celles de référence constituées par l'exemple 2

	TL (%)	RL (%)	A(%)
Exemple 2	98.6	0.6	0.8
Exemple 9	98.4	0.6	1.6
Exemple 10	98.1	0.65	1.3

20

Après test TABER, après 650 tours, à 500g, meules CS-10F, on a constaté sensiblement entre 1 à 4% de flou.

REVENDEICATIONS

1. Substrat transparent, notamment verrier, comportant sur au moins une
 5 de ses faces un revêtement antireflet, fait d'un empilement (A) de couches
 minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et
 faibles, **caractérisé en ce qu'**au moins l'une des couches à haut indice de
 réfraction comprend un nitrure mixte de silicium et de zirconium.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'indice de
 10 réfraction de l'une au moins des couches à haut indice est compris entre 2,10 et
 2,30, préférentiellement entre 2,15 et 2,25.

3. Substrat selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que**
 le pourcentage atomique en zirconium au sein de la couche à haut indice est tel
 que Si/Zr est compris entre 4 et 6 et préférentiellement compris entre 4,5 et
 15 5,5.

4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en**
ce que la couche à haut indice de réfraction est dopée à l'aide d'un métal,
 notamment de l'aluminium, le pourcentage de dopage étant compris entre 5 et
 20 % en % atomique, et préférentiellement compris entre 5 et 10 % (%
 atomique).

5. Substrat selon l'une des revendication 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il**
 comporte successivement :
 ➤ une première couche (1), à haut indice, d'indice de réfraction n_1 compris entre
 2,1 et 2,3 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm,
 25 ➤ une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre
 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm,
 ➤ une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris
 entre 2,1 et 2,3 et d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 40 et 150 nm,
 ➤ une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris
 30 entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_4 comprise entre 40 et 150
 nm.

6. Substrat selon la revendication 5, caractérisé en ce que la seconde
 couche à bas indice (2) et/ou la quatrième couche à bas indice (4) sont à base

REVENDECATIONS

1. Substrat transparent, notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, fait d'un empilement (A) de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, **caractérisé en ce qu'**au moins l'une des couches à haut indice de réfraction comprend un nitrure mixte de silicium et de zirconium.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'indice de réfraction de l'une au moins des couches à haut indice est compris entre 2,10 et 2,30, préférentiellement entre 2,15 et 2,25.

3. Substrat selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le pourcentage atomique en zirconium au sein de la couche à haut indice est tel que Si/Zr est compris entre 4,6 et 5.

4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche à haut indice de réfraction est dopée à l'aide d'un métal, notamment de l'aluminium.

5. Substrat selon l'une des revendication 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** comporte successivement :

→ une première couche (1), à haut indice, d'indice de réfraction n_1 compris entre 2,1 et

2,3 et d'épaisseur géométrique e_1 comprise entre 5 et 50 nm,

→ une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de réfraction n_2 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_2 comprise entre 5 et 50 nm,

→ une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de réfraction n_3 compris entre 2,1 et 2,3 et d'épaisseur géométrique e_3 comprise entre 40 et 120 nm,

→ une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de réfraction n_4 compris entre 1,35 et 1,65 et d'épaisseur géométrique e_4 comprise entre 40 et 120 nm.

6. Substrat selon la revendication 5, caractérisé en ce que la seconde couche à bas indice (2) et/ou la quatrième couche à bas indice (4) sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrure et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.

7. Substrat selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche (3) à haut indice sont constituées d'une superposition de plusieurs couches à haut indice, l'une au moins des couches comprenant du nitrure mixte de silicium et de zirconium.

d'oxyde de silicium, d'oxynitride et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.

7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche (3) à haut indice sont constituées d'une superposition de plusieurs couches à haut indice, l'une au moins des couches comprenant du nitrure mixte de silicium et de zirconium.

8. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement de couches minces s'en trouve abaissée d'une valeur minimale de 3 ou 4% selon un angle normal d'incidence.

9. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la colorimétrie de sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement de couches minces est telle que la valeur de b^* correspondante dans le système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*) soit négative et en valeur absolue inférieure à 15, pour un angle d'incidence à 0° .

10. Substrat selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la colorimétrie de sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement de couches minces est telle que la variation des paramètres exprimés dans le système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*) avec l'angle d'incidence variant entre 0° et 70° soit limitée en valeur absolue à 15.

11. Substrat selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'empilement utilise au moins une couche à haut indice à base d'un nitrure mixte de silicium et de zirconium de façon à ce qu'il présente une durabilité mécanique très élevée, telle que ΔH au test TABER soit inférieure à 4 % après 650 tours

12. Vitrage multiple, notamment double, ou à structure feuilletée, comportant au moins deux substrats selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** les deux substrats verriers (6, 6') sont associés à l'aide d'une feuille (7) en matériau thermoplastique ou d'un joint intercalaire dans le cas d'un double vitrage, le substrat (6) étant muni, côté opposé à l'assemblage de l'empilement antireflet et côté assemblage d'un revêtement ayant des propriétés de blindage aux ondes électromagnétiques et le substrat (6') étant muni, côté opposé à l'assemblage, soit d'aucun revêtement antireflet,

8. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement de couches minces s'en trouve abaissée d'une valeur minimale de 3 ou 4% selon un angle normal d'incidence.

5 9. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la colorimétrie de sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement de couches minces est telle que la valeur de b^* correspondante dans le système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*) soit négative et en valeur absolue inférieure à 15, pour un angle d'incidence à 0° .

10 10. Substrat selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la colorimétrie de sa réflexion lumineuse du côté où il est muni de l'empilement de couches minces est telle que la variation des paramètres exprimés dans le système de colorimétrie (L^* , a^* , b^*) avec l'angle d'incidence variant entre 0° et 70° soit limitée en valeur absolue à 10.

15 11. Substrat selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'empilement utilise au moins une couche à haut indice à base d'un nitrure mixte de silicium et de zirconium de façon à ce qu'il présente une durabilité mécanique très élevée, telle que ΔH au test TABER soit inférieure à 4 % après 650 tours

20 12. Vitrage multiple, notamment double, ou à structure feuilletée, comportant au moins deux substrats selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** les deux substrats verriers (6) sont associés à l'aide d'une feuille (7) en matériau thermoplastique ou à l'aide d'un joint intercalaire dans le cas d'un double vitrage, ledit substrat (6) étant muni du côté opposé à l'assemblage,

- soit d'un empilement antireflet,
- 25 - soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant, blindage électromagnétique, ledit revêtement ayant une autre fonctionnalité pouvant aussi se trouver sur l'une des faces des substrats tournées vers la feuille thermoplastique d'assemblage.

30 ledit substrat étant muni du côté assemblage d'un revêtement ayant des propriétés de blindage aux ondes électromagnétiques

13. Substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couche(s) fonctionnelle(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire et de $n+1$

soit également d'un empilement antireflet, soit d'un autre type de revêtement antireflet, soit d'un revêtement ayant une autre fonctionnalité du type anti-solaire, bas-émissif, anti-salissures, anti-buée, anti-pluie, chauffant, blindage électromagnétique, ledit revêtement ayant une autre fonctionnalité pouvant
5 aussi se trouver sur l'une des faces des substrats tournées vers la feuille thermoplastique d'assemblage.

13. Substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant une alternance de n couche(s) fonctionnelle(s) à propriétés de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le rayonnement solaire et de
10 $n+1$ revêtements composés d'une ou plusieurs couches en matériau diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements, **caractérisé en ce qu'**au moins l'une des couches de matériau diélectrique est à base d'un nitrure mixte de silicium et de zirconium.

14. Substrat selon la revendication 13, **caractérisé en ce que**
15 l'empilement comporte une seule couche fonctionnelle disposée entre deux revêtements.

15. Substrat selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'empilement comprend deux couches fonctionnelles alternées avec trois revêtements.

20 16. Substrat selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'empilement comprend trois couches fonctionnelles alternées avec quatre revêtements.

17. Substrat selon l'une des revendications 13 à 16, **caractérisé en ce que** la couche fonctionnelle est à base d'argent, à base d'un mélange d'argent,
25 à base d'or, de palladium, de titane.

18. Substrat selon les revendications 13 et 14, **caractérisé en ce qu'il** comporte :

- une première couche en matériau diélectrique, à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris
30 entre 10 et 40 nm
- une première couche fonctionnelle
- une deuxième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 15 et 40 nm

revêtements composés d'une ou plusieurs couches en matériau diélectrique, de manière à ce que chaque couche fonctionnelle soit disposée entre deux revêtements, **caractérisé en ce qu'**au moins l'une des couches de matériau diélectrique est à base d'un nitrure mixte de silicium et de zirconium.

5 14. Substrat selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'empilement comporte une seule couche fonctionnelle disposée entre deux revêtements.

15. Substrat selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'empilement comprend deux couches fonctionnelles alternées avec trois revêtements.

10 16. Substrat selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'empilement comprend trois couches fonctionnelles alternées avec quatre revêtements.

17. Substrat selon l'une des revendications 13 à 16, **caractérisé en ce que** la couche fonctionnelle est à base d'argent, à base d'un mélange d'argent, à base d'or, de palladium, de titane.

15 18. Substrat selon les revendications 13 et 14, **caractérisé en ce qu'il** comporte :

➤ une première couche en matériau diélectrique, à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 10 et 40 nm

➤ une première couche fonctionnelle

20 ➤ une deuxième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 15 et 40 nm

19. Substrat selon les revendications 13 et 15, **caractérisé en ce qu'il** comporte :

25 ➤ une première couche en matériau diélectrique, à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 10 et 40 nm

➤ une première couche fonctionnelle

30 ➤ une deuxième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 5 et 70 nm

➤ une seconde couche fonctionnelle

➤ une troisième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 10 et 40 nm.

19. Substrat selon les revendications 13 et 15, **caractérisé en ce qu'il** comporte :

- une première couche en matériau diélectrique, à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 10 et 40 nm
- une première couche fonctionnelle
- une deuxième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 50 et 70 nm
- une seconde couche fonctionnelle
- une troisième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 10 et 40 nm.

20. Substrat selon les revendications 13 et 16, **caractérisé en ce qu'il** comporte :

- une première couche en matériau diélectrique, à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 10 et 40 nm
- une première couche fonctionnelle
- une deuxième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 50 et 70 nm
- une seconde couche fonctionnelle
- une troisième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 50 et 70 nm
- une troisième couche fonctionnelle
- une quatrième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 10 et 40 nm

21. Substrat selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, **caractérisé en ce que** le rapport en pourcentage atomique Si/Zr est compris entre 4 et 6 et préférentiellement compris entre 4,5 et 5,5 et son indice de

20. Substrat selon les revendications 13 et 16, **caractérisé en ce qu'il** comporte :

- une première couche en matériau diélectrique, à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 10 et 40 nm
- une première couche fonctionnelle
- une deuxième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 5 et 70 nm
- une seconde couche fonctionnelle
- une troisième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 5 et 70 nm
- une troisième couche fonctionnelle
- une quatrième couche en matériau diélectrique à haut indice, d'indice de réfraction compris entre 2.1 et 2.3 et d'une épaisseur géométrique compris entre 10 et 40 nm

21. Substrat selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, **caractérisé en ce que** le rapport en pourcentage atomique Si/Zr est compris entre 4,6 et 5 et son indice de réfraction est compris entre 2.0 et 2.3 et préférentiellement compris entre 2.15 et 2.25.

22. Substrat selon l'une des revendications 13 à 21, **caractérisé en ce que** la(les) couche(s) absorbante(s) dans le visible positionnée au dessous d'au moins une couche fonctionnelle est (sont) choisie(s) à base d'un métal ou d'un alliage métallique comme Ti, Nb, Zr ou NiCr, avec une épaisseur d'au moins 1 nm.

23. Substrat selon l'une des revendications 13 à 21, **caractérisé en ce que** la(les) couche(s) absorbante(s) dans le visible positionnée au dessus d'au moins une couche fonctionnelle est (sont) choisie(s) à base d'un métal ou d'un alliage métallique comme Ti, Nb, Zr ou NiCr, avec une épaisseur d'au moins 1 nm.

24. Substrat selon l'une des revendications 13 à 23, **caractérisé en ce qu'il** comporte une couche dite de couverture ou « overcoat » à base d'oxyde, éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou nitruré, tel que notamment un oxyde mixte d'étain et de zinc ou un oxyde de titane.

25. Substrat selon l'une des revendications 1 à 24, **caractérisé en ce qu'il** comporte une couche de couverture à base de DLC.

réfraction est compris entre 2.0 et 2.3 et préférentiellement compris entre 2.15 et 2.25.

22. Substrat selon l'une des revendications 13 à 21, **caractérisé en ce que** la(les) couche(s) absorbante(s) dans le visible positionnée au dessous d'au moins une couche fonctionnelle est (sont) choisie(s) à base d'un métal ou d'un alliage métallique comme Ti, Nb, Zr ou NiCr, avec une épaisseur sensiblement inférieure à 2 nm, et préférentiellement inférieure à 1.0 nm.

23. Substrat selon l'une des revendications 13 à 21, **caractérisé en ce que** la(les) couche(s) absorbante(s) dans le visible positionnée au dessus d'au moins une couche fonctionnelle est (sont) choisie(s) à base d'un métal ou d'un alliage métallique comme Ti, Nb, Zr ou NiCr, avec une épaisseur sensiblement inférieure à 2 nm, et préférentiellement inférieure à 1.0 nm.

24. Substrat selon l'une des revendications 13 à 23, **caractérisé en ce qu'il** comporte une couche dite de couverture ou « overcoat » à base d'oxyde, éventuellement sous- ou sur-stoechiométrique en oxygène et/ou nitruré, tel que notamment un oxyde mixte d'étain et de zinc ou un oxyde de titane.

25. Substrat selon l'une des revendications 1 à 24, **caractérisé en ce qu'il** comporte une couche de couverture à base de DLC.

26. Substrat selon la revendication 25, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche de couverture est comprise entre 2 et 20 nm, préférentiellement entre 5 et 10 nm

27. Substrat selon l'une des revendications 13 à 26, **caractérisé en ce que** la ou chacune des couche(s) fonctionnelle(s) est au dessus d'un revêtement dont la dernière couche est à base d'oxyde de zinc ou d'un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal.

28. Substrat selon l'une des revendications 13 à 26, **caractérisé en ce que** la ou chacune des couche(s) fonctionnelle(s) est en dessous d'un revêtement donc la première couche est à base d'oxyde zinc ou d'un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal

29. Substrat selon l'une des revendications 27 ou 28, **caractérisé en ce que** la couche à base d'oxyde de zinc ou d'oxyde mixte de zinc et d'un autre métal est sous stoechiométrique en oxygène.

26. Substrat selon la revendication 25, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche de couverture est comprise entre 5 et 10 nm

27. Substrat selon l'une des revendications 13 à 26, **caractérisé en ce que** la ou chacune des couche(s) fonctionnelle(s) est au dessus d'un revêtement dont la dernière couche est à base d'oxyde de zinc ou d'un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal.

28. Substrat selon l'une des revendications 13 à 26, **caractérisé en ce que** la ou chacune des couche(s) fonctionnelle(s) est en dessous d'un revêtement donc la première couche est à base d'oxyde zinc ou d'un oxyde mixte de zinc et d'un autre métal

29. Substrat selon l'une des revendications 27 ou 28, **caractérisé en ce que** la couche à base d'oxyde de zinc ou d'oxyde mixte de zinc et d'un autre métal est sous stoechiométrique en oxygène.

30. Substrat selon l'une des revendications 1 à 11 et 13 à 29, caractérisé en ce qu'il est apte à subir un traitement thermique, notamment un bombage, une trempe, un recuit.

31. Substrat selon l'une des revendications 13 à 30, **caractérisé en ce que** l'empilement est le suivant :

$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr} / \text{ZnO}/\text{Ti}/\text{Ag}/\text{ZnO}/ \text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{ZnO}/\text{Ti} / \text{Ag}/\text{ZnO}/ \text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$ ou

$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr} / \text{ZnO}/\text{Ag}/\text{NiCr}/\text{ZnO}/ \text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$

avec éventuellement de fines couches de métal partiellement ou totalement oxydées disposées sur l'une des faces au moins de chacune des couches d'argent.

32. Vitrage incorporant au moins un substrat selon l'une des revendications 1 à 11 et 13 à 31, **caractérisé en ce qu'il** est sous forme de vitrage feuilleté, de vitrage asymétrique ou d'un vitrage multiple du type double vitrage

33. Application du vitrage selon la revendication 32 en tant que vitrage intérieur ou extérieur pour le bâtiment de contrôle solaire, bas émissif, antireflet.

34. Application du vitrage selon la revendication 33 en tant que vitrage pour l'automobile, ce vitrage de contrôle solaire, bas émissif, pouvant être éventuellement chauffant.

30. Substrat selon l'une des revendications 1 à 29, caractérisé en ce qu'il est apte à subir un traitement thermique, notamment un bombage, une trempe, un recuit.

31. Substrat selon l'une des revendications 13 à 30, **caractérisé en ce**
5 **que** l'empilement est le suivant :

$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{ZnO}/\text{Ti}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{ZnO}/\text{Ti}/\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$ ou

$\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{NiCr}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$

avec éventuellement de fines couches de métal partiellement ou totalement oxydées disposées sur l'une des faces au moins de chacune des couches
10 d'argent.

32. Vitrage incorporant au moins un substrat selon l'une des revendications 1 à 11 et 13 à 31, **caractérisé en qu'il** est sous forme de vitrage feuilleté, de vitrage asymétrique ou d'un vitrage multiple du type double vitrage

33. Application du vitrage selon la revendication 32 en tant que vitrage
15 intérieur ou extérieur pour le bâtiment de contrôle solaire, bas émissif, antireflet.

34. Application du vitrage selon la revendication 33 en tant que vitrage pour l'automobile, ce vitrage de contrôle solaire, bas émissif, pouvant être éventuellement chauffant.

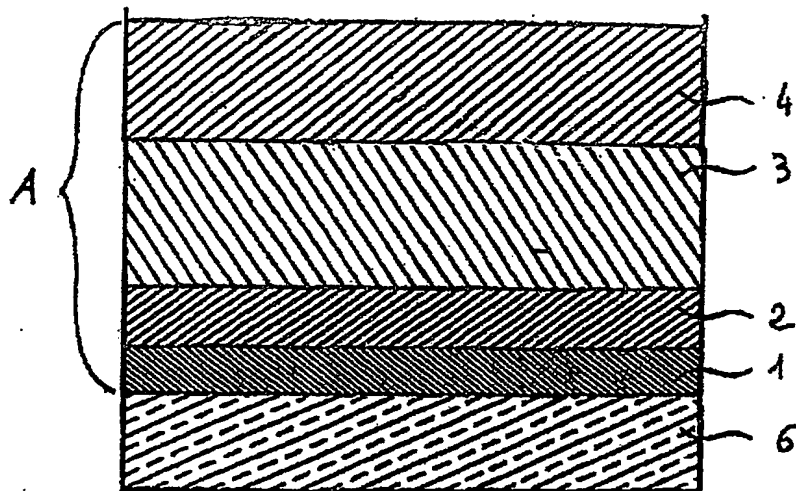


Fig. 1

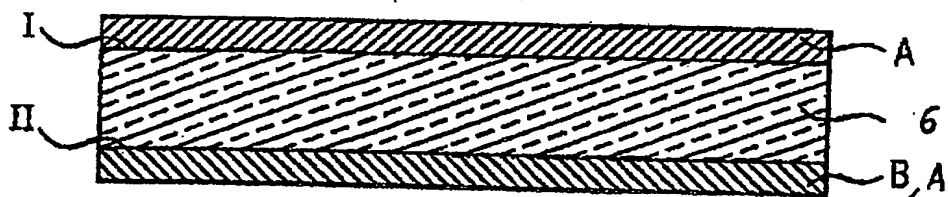


Fig. 2

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		GB2 2003069 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0309900	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE 18 AVENUE D'ALSACE 92400 COURBEVOIE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		FLEURY	
Prénoms		CARINNE	
Adresse	Rue	94 RUE BROCA	
	Code postal et ville	75013	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		NADAUD	
Prénoms		NICOLAS	
Adresse	Rue	63 AVENUE PASTEUR	
	Code postal et ville	94250	GENTILLY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BELLIOT	
Prénoms		SYLVAIN	
Adresse	Rue	28 RUE DU COLONEL ROZANOFF	
	Code postal et ville	75012	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Le 13 août 2003 BOURGEOIS Georges Pouvoir 422-5/S.006			

PCT/FR2004/050359



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.